

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-176249

(43)Date of publication of application : 09.07.1996

(51)Int.Cl.

C08G 12/30

C08G 12/42

(21)Application number : 06-322223

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.12.1994

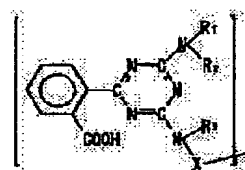
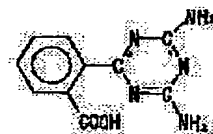
(72)Inventor : YAMASHITA TAKESHI
KOSHIZAWA SHUICHI

(54) NOVEL ALKYL-ETHERIFIED AMINO RESIN AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract

PURPOSE: To obtain an alkyl-etherified amino resin improved in curability, flexibility, storage stability, hardness, water resistance, and boiling resistance by subjecting a specific compd. to methylation and then to alkyl-etherification.

CONSTITUTION: 2-(4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl)benzoic acid of formula I is methylolated with formaldehyde and then alkyl-etherified with a 1-6C alcohol, giving an alkyl-etherified amino resin having a wt.-average mol.wt. (by gel permeation chromatography) of 350-50,000 and repeating units of formula II [X is -CH₂- or -CH₂OCH₂-; and R₁, R₂, and R₃ are each H or -CH₂OR₄ (R₄ is lower alkyl) provided R₂ and R₃ may combine with each other to form a ring].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8 - 1 7 6 2 4 9

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 7 月 9 日

(51) Int. Cl. °

C08G 12/30

12/42

識別記号

NCY

NCH

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 3 2 2 2 2 3

(22) 出願日 平成 6 年 (1994) 12 月 26 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 8 8 6

大日本インキ化学工業株式会社

東京都板橋区坂下 3 丁目 3 番 5 8 号

(72) 発明者 山下 武士

兵庫県三田市富士が丘 3 丁目 7 - 9

(72) 発明者 越沢 秀一

埼玉県川口市飯塚 3 - 3 - 1 - 3 0

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 新規なアルキルエーテル化アミノ樹脂およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 有機溶剤や、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂などに対して高い相溶性を有し、さらに、室温であれば、長期に保存しても、増粘したり、硬化ないしはゲル化したりすることも無く、極めて高い安定性を有する、加えて、たとえば、塗料用硬化剤として利用し適用することが出来、とりわけ、塗料の硬化性に優れるし、得られる塗膜が、とりわけ、可撓性、硬度、耐水性ならびに耐煮沸性に優れるという、極めて実用性の高い、アルキルエーテル化アミノ樹脂を提供するにある。

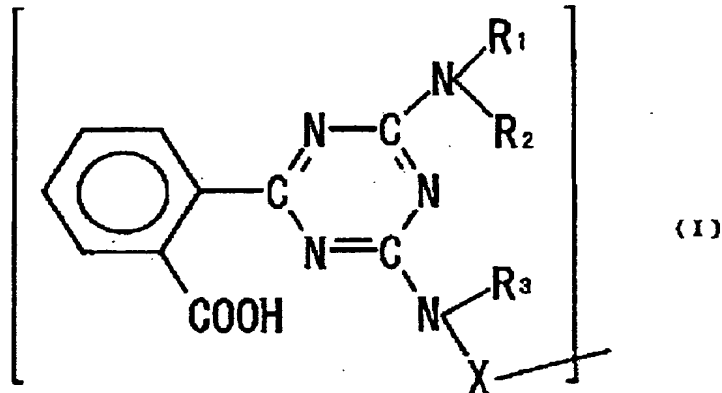
【構成】 下記する如き、特定の繰返し単位を有するアルキルエーテル化アミノ樹脂であり、加えて、たとえば、2 - (4, 6 - ジアミノ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - ベンゾイックアシッドを、ホルムアルデヒドで以てメチロール化せしめ、次いで、炭素数が 1 ~ 6 なる特定のアルコールで以て、アルキルエーテル化せしめることから成る、該アルキルエーテル化アミノ樹脂の製造方法である。

【化 1】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (I)

【化 1】

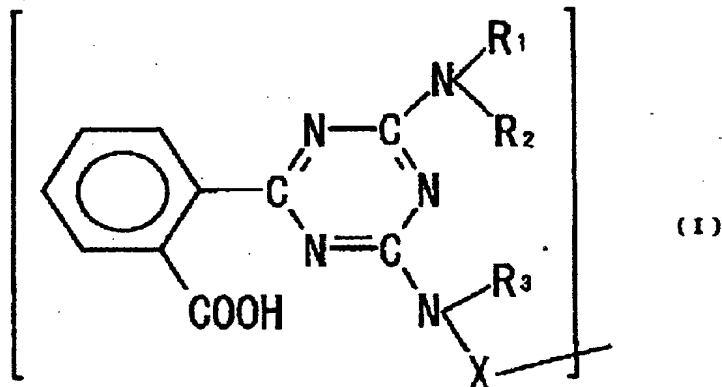


〔ただし、式中のXは、 $-\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ なる基を、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または $-\text{CH}_2$ 、 OH もしくは $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。) なる原子団ないしは基を表わすものとし、しかも、上記 R_1 と R_2 とは、一体と

なって、上記Xを形成してもよいものとする。〕で示される繰り返し単位を有することを特徴とする、新規なアルキルエーテル化アミノ樹脂。

【請求項 2】 一般式 (I)

【化 2】



〔ただし、式中のXは、 $-\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ なる基を、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または $-\text{CH}_2$ 、 OH もしくは $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。) なる原子団ないしは基を表わすものとし、しかも、上記 R_1 と R_2 とは、一体と

なって、上記Xを形成してもよいものとする。〕で示される繰り返し単位を有し、しかも、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が350~5,000であることを特徴とする、新規なアルキルエーテル化アミノ樹脂。

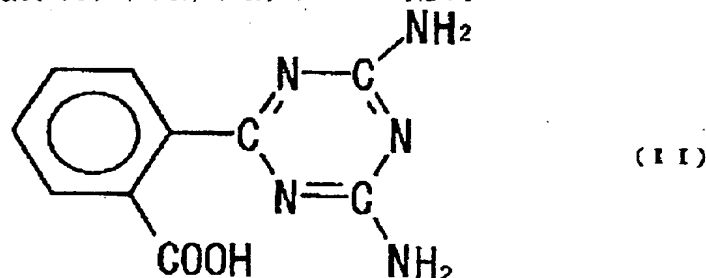
【請求項 3】 前記した一般式 (I) 中の R_1 、 R_2 お

よび R_3 よりなる群から選ばれる、少なくとも1種のものが、 $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。) なる原子団ないしは基である、請求項 1 に記載の樹脂。

【請求項 4】 前記した一般式 (I) 中の R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つが、 $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。) なる原子団ないしは基であり、その残りが、水素原子または $-\text{CH}_2$ 、 OH なる原子団ないしは基である、請求項 1 に記載の樹脂。

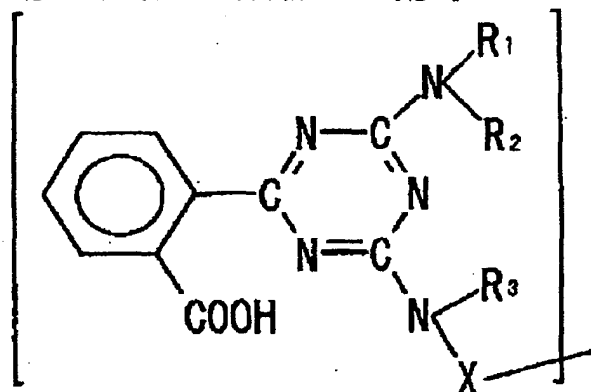
【請求項 5】 式 (II)

【化 3】



3

で示される 2 - (4 , 6 - ジアミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - ベンゾイックアジッドを、ホルムアルデヒドで以てメチロール化せしめ、次いで、炭素数



(I)

〔ただし、式中の X は、 $-\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ なる基を、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または $-\text{CH}_2$ 、 OH もしくは $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。) なる原子団ないしは基を表わすものとし、しかも、上記 R_1 と R_2 とは、一体と

20

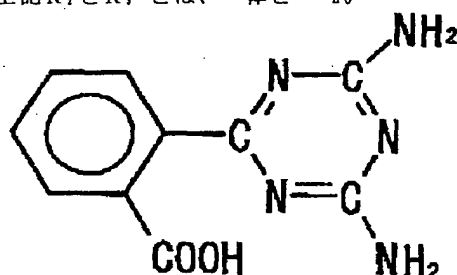
が 1 ~ 6 なるアルコールで以てアルキルエーテル化せしめることを特徴とする、一般式 (I)

【化 4】

なって、上記 X を形成してもよいものとする。〕で示される繰返し単位を有する、アルキルエーテルアミノ樹脂の製造方法。

【請求項 6】 式 (I)

【化 5】



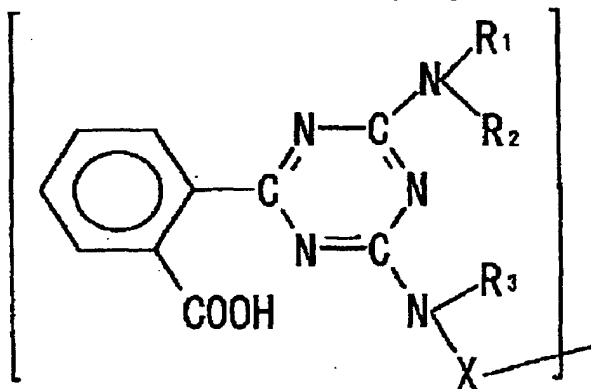
(II)

で示される 2 - (4 , 6 - ジアミノ - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 - イル) - ベンゾイックアジッドを、ホルムアルデヒドで以てメチロール化せしめ、次いで、炭素数

30

が 1 ~ 6 なるアルコールで以てアルキルエーテル化せしめることを特徴とする、一般式 (I)

【化 6】



(I)

〔ただし、式中の X は、 $-\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ なる基を、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または $-\text{CH}_2$ 、 OH もしくは $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。) なる原子団ないしは基を表わすものとし、しかも、上記 R_1 と R_2 とは、一体となつて、上記 X を形成してもよいものとする。〕で示される繰返し単位を有し、しかも、ゲル・パーミエーシ

50

ョン・クロマトグラフィーにより求められる重量平均分子量が 3 5 0 ~ 5 , 0 0 0 なる、アルキルエーテル化アミノ樹脂の製造法。

【請求項 7】 前記した一般式 (I) 中の R_1 、 R_2 または R_3 のうちの一つが、 $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。) なる原子団ないしは基であり、その残りが、水素原子または $-\text{CH}_2$ 、 OH なる原子団ないしは基である、請求項 5 に

記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は新規にして有用なるアルキルエーテル化アミノ樹脂に関し、ならびに該アルキルエーテル化アミノ樹脂の製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は、特定の繰返し単位を有する、とりわけ、硬化性ならびに可撓性などに優れるというものであって、特に、塗料、成形材料、化粧板、接着剤ならびに繊維加工剤などとして、好適に利用し適用することの出来る、新規にして有用なるアルキルエーテル化アミノ樹脂ならびに該樹脂の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】アミノ樹脂は、熱硬化性樹脂として、これまでにも、たとえば、塗料、成形材料、石層板、繊維処理剤、粘着剤または接着剤などとして、広範囲に使用されているものである。

【0003】こうしたアミノ樹脂としては、たとえば、メラミン、ベンゾグアナミンまたはアセトグアナミンなどと、ホルムアルデヒドと、アルコールとを反応させることにより得られる、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂またはアセトグアナミン樹脂などが公知のものとなっているが、それぞれに、長所および短所を持ち合わせている。

【0004】たとえば、メラミン樹脂は、とりわけ、耐候ならびに耐熱性に優れた硬化剤として塗料に使用されているが、保存安定性ならびに耐水性に劣っていたり、硬化性は良くなく、したがって、硬化性を向上せしめる目的で以て、酸触媒を使用するという具合である。

【0005】しかし、硬化性の方は、このようにして向上化し、硬度も高くなるものの、高い架橋密度のために、今度は、その硬化物が脆い、という欠点を有している。

【0006】また、アセトグアナミン樹脂は、メラミン樹脂に比べて、可撓性こそ優れているものの、充分に満足できるものではなく、しかも、耐水性は、さらに一層、悪いものとなっている。

【0007】これに対して、ベンゾグアナミン樹脂は、

とりわけ、保存安定性ならびに可撓性の如き物性が改良化されたものであるけれども、硬化性が低いために、硬度に劣るという欠点を有している。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】このように、従来型技術に従う限りは、どうしても、高度の安定性を有していて、可撓性、硬度、耐水性ならびに耐煮沸性などにも優れているし、しかも、有機溶剤やアルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂などに対して、高い相溶性を示すというような、極めて実用性の高いアミノ樹脂を得ることは、至極、困難であった。

【0010】したがって、本発明が目的とし、かつ、本発明が解決しようとする課題は、一にかかって、上述したような従来技術における種々の問題点が、悉く、解決された形の、新規にして有用なるアルキルエーテル化アミノ樹脂を提供することであり、加えて、該アルキルエーテル化アミノ樹脂の新規にして有用なる製造方法をも提供することにある。

【0011】そこで、本発明者らは、上述したような、本発明の目的とする処に照準を合わせ、かつ、上述したような、発明が解決しようとする課題に照準を合わせて、鋭意、検討を重ねた結果、有機溶剤やアルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂などに対して高い相溶性を示すし、さらに、室温であれば、長期に保存しても、増粘したり硬化することもなく、極めて高い安定性を示すということは勿論のことながら、

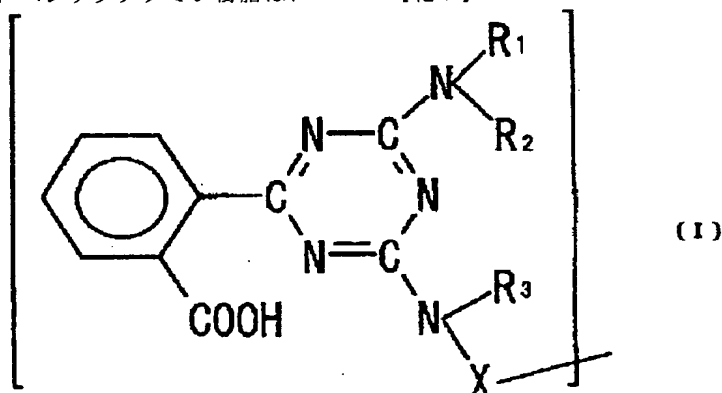
【0012】塗料用硬化剤として利用し適用することができ、とりわけ、塗料の硬化性に優れるし、得られた塗膜が、とりわけ、可撓性、硬度、耐水性ならびに耐煮沸性などに優れるということを見出すに及んで、ここに、本発明を完成するに至った。

【0013】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、次のような一般式(1)

【0014】

【化7】



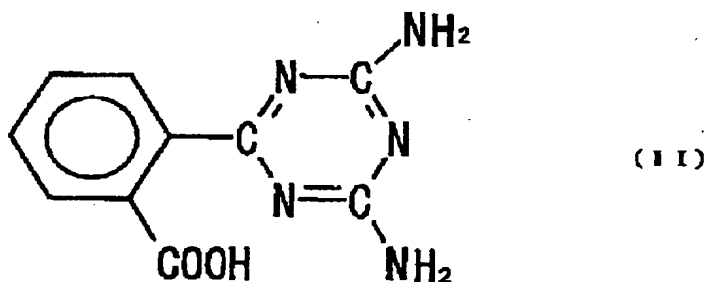
【0015】【ただし、式中のXは、 $-CH_2-$ または $-CH_2OCH_2-$ なる基を、 R_1 、 R_2 、および R_3 は、それ

ぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または $-\text{CH}_2\text{OH}$ もしくは $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。)なる原子団ないしは基を表わすものとし、しかも、上記 R_1 と R_2 とは、一体となって、上記 X を形成してもよいものとする。]

【0016】で示される繰り返し単位を有することから成る、新規なアルキルエーテル化アミノ樹脂を提供しようとするものであるし、加えて、次のような式(11)

【0017】

【化8】

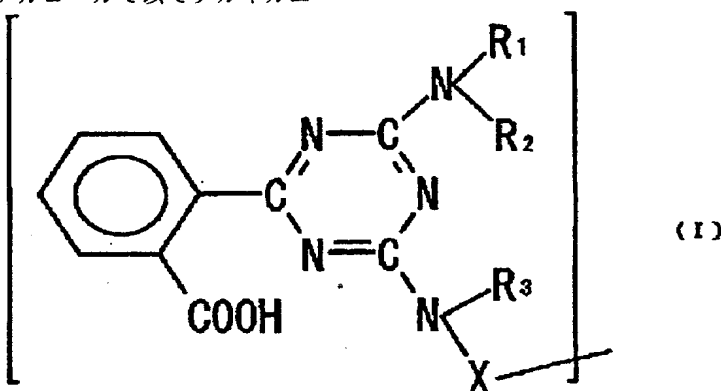


【0018】で示される2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを、ホルムアルデヒドで以てメチロール化せしめ、次いで、炭素数が1~6なるアルコールで以てアルキルエ

ーテル化せしめることから成る、一般式(1)

【0019】

【化9】



【0020】[ただし、式中の X は、 $-\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ なる基を、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であっても異なってもよい、水素原子または $-\text{CH}_2\text{OH}$ もしくは $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ここにおいて、 R は低級アルキル基を表わすものとする。)なる原子団ないしは基を表わすものとし、しかも、上記 R_1 と R_2 とは、一体となって、上記 X を形成してもよいものとする。]

【0021】で示される繰り返し単位を有する、アルキルエーテルアミノ樹脂の、新規にして有用なる製造方法をも提供しようとするものである。

【0022】本発明に係るアミノ樹脂は、前掲した一般式(I)で示される繰り返し単位を有するという、特定のアルキルエーテル化アミノ樹脂であって、此の(I)式中の X は、 $-\text{CH}_2$ または $-\text{CH}_2\text{OCH}_2$ なる特定の基であるものとし、さらに、 R_1 、 R_2 および R_3 は、それぞれ、同一であってもよいし、互いに異なってもよい、水素原子、 $-\text{CH}_2\text{OH}$ または $-\text{CH}_2\text{OR}$ 、(ただし、 R は低級アルキル基であり、通常は、炭素数が1~6なるアルキル基であるものとし、好ましくは、1~4なる炭素数のアルキル基であるものとし

る。)であるものとし、その際に、このうちの R_1 と R_2 とが、一体となって、上記 X を形成してもよいものとする。

【0023】本発明のアミノ樹脂は、式(I)で示される繰り返し単位を有する縮合物であり、同一の繰り返し単位を有していてもよいし、あるいはまた、異なる繰り返し単位を有していてもよいことは、勿論である。

【0024】これらの同一または相異なる、式(I)で以て示される繰り返し単位そのものの存在は、たとえば、 ^{13}C -NMRスペクトル[核磁気に対して活性なる、原子量が13なる炭素原子のアイソトープ(同位元素)を用いる核磁気共鳴分析法]を測定することによって確認をすることができる。

【0025】当該スペクトルの特徴は、式(I)における、ホルムアルデヒドに由来する各種の官能基を、ケミカル・シフトによって同定するというものであり、この同定に当たっては、メラミン樹脂において、すでに得られている、公知のデーター[J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 17, 3205, (1979)]を参考にすることができる、というものである。

【0026】また、本発明のアミノ樹脂の重量平均分子量は、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー（以下、GPCと略称する。）を測定することにより求めることができる。

【0027】本発明のアミノ樹脂においては、縮合度が過度に高くなると、どうしても、アミノ樹脂の重量平均分子量が増大し易くなって有機溶剤などに溶けにくいものとなり、ひいては、熱硬化性樹脂としての使用が困難なものとなるので、GPCによって求められる重量平均分子量が350～5,000なる範囲内が、好ましくは、350～2,500なる範囲内が適切であり、上記の範囲内とすることが望ましい。

【0028】本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂は、その重量平均分子量が5,000以下を示すものであれば、有機溶剤や他の樹脂などに、たとえば、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂などのような、汎用の樹脂に、充分、相溶する。

【0029】本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂は、式(11)で示される2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドを、ホルムアルデヒドなどによってメチロール化せしめ、次いで、炭素数が1～6なるアルコールによってアルキルエーテル化せしめることにより製造することができる。

【0030】2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドのメチロール化は、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒドおよびグリオキザールからなる群から選ばれる、少なくとも1種のアルデヒド化合物を、通常は、約60～約95℃なる範囲内の温度で、約1～約3時間のあいだ反応させることにより行うことができる。

【0031】斯かるメチロール化の溶媒である、脂肪族ないしは脂環式アルコール類として特に代表的なもののみを例示するととめれば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、*iso*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*sec*-ヘキシルアルコール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘプチルアルコール、2-エチルブチルアルコール、*n*-オクチルアルコール、2-エチルヘキシルアルコール、*sec*-オクチルアルコールまたはシクロヘキサノールなどであるし、

【0032】エーテルアルコール類として特に代表的なもののみを例示するととめれば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルアルコール、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチ

ルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノイソプロピルエーテルまたはプロピレングリコールモノブチルエーテルなどであるし、

【0033】ケトンアルコール類として特に代表的なもののみを例示するととめれば、アセトニルメタノール、ジアセトンアルコールまたはビルビルアルコールなどであるし、さらに、多価アルコール類として特に代表的なもののみを例示するととめれば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオールまたはグリセリンなどである。

【0034】また、上掲したようなアルコール群から選ばれる、1種または2種以上のアルコールを用いることができる。反応系は、通常、酸性であるけれども、三級アミン類、たとえば、特に、ジメチルアミノエタノールまたはトルエチルアミンを用いて、pHを8.0～10.0なる範囲内に調整してもよいことは、勿論である。

【0035】一般式(11)で示される2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドと、ホルムアルデヒドなどのモル比としては、通常、前者/後者なる比が、1/1.5～8.0となるような割合が適切である。

【0036】ホルムアルデヒドなどが1.5モル未満である場合には、どうしても、自己縮合反応が起こり易くなり、ひいては、樹脂の安定性が低下し易くなるので好ましくないし、一方、8.0モルを超えて余りに多くなる場合には、どうしても、遊離ホルムアルデヒドが多くなり、臭気の問題で以て、望ましくない。

【0037】本発明において、上記メチロール化物のアルコキシ化は、pHが約2～約6なる酸性条件下に、約30～約150℃なる範囲内の温度で行われ、反応時間としては、通常、約2～約30時間なる範囲内が適切であって、高い反応温度の場合においては、反応時間の方は短くなるし、一方、低い反応温度では、反応時間は長くなる。

【0038】アルコキシ化に用いるアルコール類としては、炭素数が1～6の脂肪族アルコールの使用が望ましく、それらのうちでも特に代表的なもののみを例示するととめれば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*n*-アミルアルコール、*iso*-アミルアルコール、*n*-ヘキシルアルコール、*sec*-ヘキシルアルコール、2-メチルペンタノールまたは2-エチルブチルアルコールなどである。

【0039】勿論、上掲したようなアルコール群から選ばれる、1種のみを使用でもよく、あるいは2種以上の併用であってもよい。

【0040】一般式(11)で示される2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)ベンゾ

イックアシッドと、アルコールとのモル比としては、前者／後者の比が、1 / 4. 0 ~ 2 0. 0 なる範囲内の割合が適切である。

【0041】アルコールの使用量が4. 0モル未満である場合には、どうしても、自己縮合反応が起こり易く、かつ、樹脂の安定性が低下し易くなり、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂などとの相溶性が低下するようになるので好ましくなく、一方、20. 0モルを超えて余りに多くなる場合には、どうしても、未反応アルコールが多くなり、経済的でも 10 無くなる。

【0042】このようにして得られる、本発明に係るアルキルエーテル化アミノ樹脂は、有機溶剤や、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂などに対して、高い相溶性を示すというものである。加えて、本発明の樹脂は、室温であれば、長期に保存しても、増粘したり、硬化しないしはゲル化したりすることも無く、極めて高い安定性を示すというものである。

【0043】さらには、本発明に係るアルキルエーテル化アミノ樹脂を用いて得られる塗料の硬化性にも優れるし、該塗料より得られる塗膜の、とりわけ、可撓性、硬度、耐水性ならびに耐煮沸性などにも優れるというものである。

【0044】叙上の通りである処から、本発明に係るアルキルエーテル化アミノ樹脂は、とくに、電線、機械、自動車部品、家電製品、管（パイプ）、機械装置あるいは飲料缶などへの塗料用硬化剤として利用し適用することが出来るが、本発明の樹脂が適用できる、特に代表的なる基材ないしは基体表面として、木材、紙、繊維、プラスチック、無機質セメント基材、鉄、非鉄金属などが 30 包含される。

【0045】また、成形材料、化粧板あるいは積層板としても利用し適用することが出来るし、さらには、接着剤としても利用し適用することが出来るし、繊維加工剤としても利用し適用することが出来る。

【0046】

【実施例】次に、本発明を、合成例、実施例、比較例、応用例ならびに比較応用例により、一層、具体的に説明することにするが、本発明の主旨は、決して、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例中 40 ¹³C-NMRの測定および構造の確認、GPCならびに赤外吸収スペクトルの測定は、以下の通りに行行ったものである。

【0047】(1) ¹³C-NMRの測定および構造の確認

【0048】装置として、日本電子（株）製のJNM-EX270を用い、試料をジメチルスルフォキシド-d₆に溶かし、室温で、CNOE-プロトンデカップリング条件で行った。

【0049】各実施例のアルキルエーテル化アミノ樹脂のスペクトルから、ホルムアルデヒドに由来する各種メチレン基を第1表のように確認した。なお、第1表におけるケミカルシフトは、ジメチルスルフォキシドを基準にして示す。

【0050】(2) GPCの測定は、下記の装置および溶媒を用いて行行った。装置として、日本分析工業（株）製のLC-08型を用いた。

【0051】カラム：昭和電工（株）製のShodex A-800P、A-804、A-803、A-803、A-802、A-801の四本のカラムを連結させ、カラム温度を40℃とした。

【0052】データー処理装置：（株）島津製作所製のC-R4Aクロマトバック

【0053】展開溶媒：テトラヒドロフラン

【0054】第1表に示す重量平均分子量は、分子量既知のポリスチレンを標準試料に用いて展開溶媒量と分子量との関係の検量線を作成して求めた。

【0055】(3) 赤外吸収スペクトルは、（株）島津製作所製のFT-IR-5300装置を使用し、KBr製板にて測定した。なお、かかる例中「部」とあるは、「重量部」を意味する。

【0056】合成例1〔2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの合成例〕

【0057】冷却管、温度計および攪拌装置を備えた、ガラス製の反応容器に、水酸化カリウムの28部を、50℃で、1, 300部のジメチルスルホキシドに溶解し、この溶液に、フタロニトリルの128部およびジシアジアミドの84部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、3時間のあいだ加熱せしめたのち、水の225部を仕込んで、ここに生成したベンゾニトリルグアナミンを吸引濾過せしめた。

【0058】次いで、水の1, 200部およびメタノールの1, 200部を用いて洗浄し、100℃で以て乾燥せしめた。

【0059】かくして生成した、207部のベンゾニトリルグアナミンを、1, 300部のジメチルスルホキシドに溶解させ、メタンスルホン酸の2部を仕込んで、それらの混合物を、85℃において、5時間のあいだ加熱せしめたのち、水の225部を加えて、ここに生成した安息香酸グアナミンを吸引濾過せしめた。

【0060】しかるのち、水の1, 200部およびメタノールの1, 200部を用いて洗浄し、100℃で以て乾燥せしめた処、融点が250℃なる2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの224部が得られた。此の目的物の赤外吸収スペクトル図を、第1図に示す。

【0061】実施例1

50 水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた4

つ口フラスコに、合成例 1 で得られた 2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの 100 部と、「コーエイホルミット B」〔広栄化学工業(株)製のヘミホルムアル溶液であって、ホルムアルデヒド/n-ブタノール/水=4/5/1(重量部比)なる組成のもの〕の 97 部と、n-ブタノールの 144 部とを仕込み、攪拌しながら加熱して、反応温度を 90℃にするべく昇温し、同温度に到達後、10 分間で以て、反応溶液は均一となつた。

【0062】さらに、1 時間のあいだ、同温度において反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水しながら、3 時間のあいだ反応を行って、未反応ホルムアルデヒド、n-ブタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)で、不揮発分が 60%となるまで留去せしめ、次いで、濾過せしめた。

【0063】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が 60.5%なる、淡黄色の樹脂溶液を得た。

【0064】此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度は W-X であり、ガードナー法による色数は 1 以下であった。此の樹脂についての¹³C-NMR、GPC の測定結果は、第 1 表に示すし、赤外線吸収スペクトル図を、第 2 図に示す。

【0065】実施例 2

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、合成例 1 で得られた 2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの 100 部、「コーエイホルミット B」の 130 部および n-ブタノールの 127 部を仕込み、攪拌しながら加熱して、90℃にまで昇温した。反応温度が此の 90℃に達してから 10 分間で、反応溶液は均一となつた。

【0066】さらに、同温度で、1 時間の反応を行ったのち、沸騰状態で脱水しながら、3 時間のあいだ反応を継続させて、未反応ホルムアルデヒド、n-ブタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)で、不揮発分が 60%となるまで留去せしめ、次いで、濾過せしめた。

【0067】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が 60.3%なる、淡黄色の目的樹脂溶液を得た。

【0068】此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度は U-V であり、ガードナー法による色数は 1 以下であった。此の樹脂についての¹³C-NMR ならびに GPC の測定結果は、まとめて、第 1 表に示す。また、赤外線吸収スペクトル図を、第 3 図に示す。

【0069】実施例 3

冷却管、攪拌装置および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、合成例 1 で得られた 2-(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの 100 部、9.2%パラホルムアルデヒドの 42.3

部およびメタノールの 166 部を仕込み、攪拌しながら加熱して、反応温度としての 70℃にまで昇温した。

【0070】温度が 70℃に到達してから 10 分後にして、反応溶液は均一となつた。さらに、31 時間のあいだ此の温度で反応を継続させて、未反応ホルムアルデヒド、メタノールおよび水を、減圧下(80mm水銀)において、不揮発分が 60%となるまで留去せしめ、次いで、濾過せしめた。

【0071】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が 60.3%なる淡黄色の目的樹脂溶液を得た。此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度は L-M であり、ガードナー法による色数は 1 以下であった。此の樹脂についての¹³C-NMR ならびに GPC の測定結果は、まとめて、第 1 表に示す。また、赤外線吸収スペクトル図を、第 4 図に示す。

【0072】比較例 1

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、メラミンの 126 部、「コーエイホルミット B」の 374 部および n-ブタノールの 257 部を仕込んで、攪拌しながら加熱して、反応温度としての 90℃にまで昇温した。

【0073】この 90℃に達したのち 10 分後にして、反応溶液は均一となつた。さらに、同温度で 1 時間のあいだ反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水を行いながら 3 時間のあいだ反応させ、未反応ホルムアルデヒド、n-ブタノールおよび水を、80mmHg なる減圧下において、不揮発分が 60%となるまで留去せしめ、次いで、濾過せしめた。

【0074】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が 60.0%なる、無色透明な対照用樹脂の溶液を得た。此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度は R-S であり、ガードナー法による色数は 1 以下であった。此の樹脂についての¹³C-NMR ならびに GPC の測定結果は、まとめて、第 1 表に示す。また、赤外線吸収スペクトル図を、第 5 図に示す。

【0075】比較例 2

水追い出し式冷却管、攪拌装置および温度計を備えた 4 つ口フラスコに、ベンゾグアナミンの 187 部、「コーエイホルミット B」の 225 部および n-ブタノールの 184 部を仕込んで、攪拌しながら加熱して、反応温度としての 90℃にまで昇温した。

【0076】この 90℃に達したのち 10 分後にして、反応溶液は均一となつた。さらに、同温度で 1 時間のあいだ反応を継続せしめてから、沸騰状態で脱水を行いながら 3 時間のあいだ反応させ、未反応ホルムアルデヒド、n-ブタノールおよび水を、80mmHg なる減圧下において、不揮発分が 60%となるまで留去せしめ、次いで、濾過せしめた。

【0077】かくして、不揮発分(測定条件=108℃/2時間)が 60.0%なる、無色透明な対照用樹脂の

溶液を得た。此の樹脂溶液の、25℃におけるガードナー粘度はM-Nであり、ガードナー法による色数は1以下であった。此の樹脂についての¹³C-NMRならびにGPCの測定結果は、まとめて、第1表に示す。また、赤外線吸収スペクトル図を、第6図に示す。

【0078】合成例1（アクリル樹脂の調製例）

【0079】冷却管、温度計、攪拌装置および窒素ガス

スチレン

アクリル酸エチル

アクリル酸ブチル

メタクリル酸2-ヒドロキシエチル

アゾビスイソブチロニトリル

「パーブチル O」【日本油脂（株）製の

重合開始剤]

【0082】冷却後、脱溶剤を行って、不揮発分（測定条件=108℃/2時間）が51.3%なる無色透明な樹脂の溶液を得た。此の樹脂溶液の25℃におけるガードナー粘度はW-Xであり、ガードナー法による色数は

吹き込み管を備えた、4つ口フラスコに、キシレンの500部を仕込んで、攪拌しながら加熱して、120℃まで昇温した。

【0080】次いで、下記するような混合溶液を、4時間を要して滴下し、さらに、4時間のあいだ反応を継続せしめた。

【0081】

150部

150部

100部

100部

5部

5部

1以下であった。

【0083】

【表1】

第 1 表 (1)

官能基 名 称	官能基 構造式	ケミカル・ シフト (ppm)	実施例1	実施例2
メチレン	-NHCH ₂ NH-	47	あ り	あ り
メチロール	-NHCH ₂ OH	64.5~ 65.5		あ り
	-NCH ₂ OH -CH ₂ OH	68~69	トレース	トレース
エーテル	-NHCH ₂ OR R: C ₄ H ₉ R: CH ₃	72~73 70.5~ 71.5	あ り —	あ り —
メチロール	-NCH ₂ OH R: C ₄ H ₉	75.5~ 77.5	あ り	あ り
	-CH ₂ OR R: CH ₃	73.5~ 75.0	—	—
重 量 平 均 分 子 量			2,000	1,650

【0084】

【表2】

第 1 表 (2)

官能基 名 称	官能基 構造式	ケミカル・ シフト (p pm)	実施例 3
メチレン	$-\text{NHCH}_2\text{NH}-$	4 7	あ り
メチロール	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$ $-\text{NCH}_2\text{OH}$ $-\text{CH}_2\text{OH}$	6 4. 5 ~ 6 5. 5 6 8 ~ 6 9	トレース トレース
エーテル	$-\text{NHCH}_2\text{OR}$ R : C_4H_9 R : CH_3	7 2 ~ 7 3 7 0. 5 ~ 7 1. 5	- あ り
メチロール	$-\text{NCH}_2\text{OH}$ R : C_4H_9 $-\text{CH}_2\text{OR}$ R : CH_3	7 5. 5 ~ 7 7. 5 7 3. 5 ~ 7 5. 0	- あ り
重 量 平 均 分 子 量			1, 0 8 0

【 0 0 8 5 】

【 表 3 】

第 1 表 (3)

官能基 名 称	官能基 構造式	ケミカル・ シフト (ppm)	比較例 1	比較例 2
メチレン	$-\text{NHCH}_2\text{NH}-$	47	あり	あり
メチロール	$-\text{NHCH}_2\text{OH}$ $-\text{NCH}_2\text{OH}$ $-\text{CH}_2\text{OH}$	64.5~ 65.5 68~69	あり トレース	あり トレース
エーテル	$-\text{NHCH}_2\text{OR}$ R: C_4H_9 R: CH_3	72~73 70.5~ 71.5	あり -	あり -
メチロール	$-\text{NCH}_2\text{OH}$ R: C_4H_9 $-\text{CH}_2\text{OR}$ R: CH_3	75.5~ 77.5 73.5~ 75.0	あり -	あり -
重 量 平 均 分 子 量			2,300	1,250

【0086】応用例 1

第 2 表に示すように、実施例 1 で得られたアミノ樹脂の 4.1.3 部と、合成例 2 で得られたアクリル樹脂の 14.6.2 部とを秤量し、キシレンにより、フォード・カップ No. 4 で以て、40 秒となるように希釈することによって、粘度を調整せしめた。

【0087】次いで、かくして得られた塗料を、磷酸亜鉛処理鋼板に乾燥膜厚が 30 ミクロン (μm) となるように塗装し、電気炉内で加熱して塗装板を得た。此の塗装板についての、塗膜の諸性能の評価検討を行った。それらの結果は、まとめて、第 3 表に示す。

【0088】また、配合塗料の貯蔵安定性の評価判定

は、50℃の恒温層中に、30 日間のあいだ保存したのちの粘度変化を以て表示をしているが、その結果は、第 3 表に示す。

【0089】応用例 2 および 3 ならびに比較応用例 1 および 2

第 2 表に示すような配合組成割合に変更した以外は、応用例 1 と同様にして、各種の塗料を得、次いで、各種の塗装板を得、しかるのち、それぞれの塗装板についての、塗膜の諸性能の評価検討を行った。それらの結果は、まとめて、第 3 表に示す。

【0090】

【表 4】

第 2 表 (1)

		応用例 1	応用例 2	応用例 3
配 合 組 成 比	実施例 1 のアミノ樹脂	4 1 . 3		
	実施例 2 のアミノ樹脂		4 1 . 5	
	実施例 3 のアミノ樹脂			4 1 . 7
	合成例 2 のアクリル樹脂	1 4 6 . 2	1 4 6 . 2	1 4 6 . 2

【0091】《第2表の脚注》表中における配合組成割合を示す各数値は、いずれも、「重量部」を意味している。

【0092】
【表5】

第 2 表 (2)

		比較応用例 1	比較応用例 2
配 合 組 成 比	比較例 1 のアミノ樹脂	4 1 . 7	
	比較例 2 のアミノ樹脂		4 1 . 7
	合成例 2 のアクリル樹脂	1 4 6 . 2	1 4 6 . 2

【0093】

【表6】

第 3 表 (1)

		応用例 1	応用例 2	応用例 3
塗料の貯蔵安定性		○	○	○
乾燥条件		110×20	150×20	110×20
塗 膜 諸 能	塗膜外観	良 好	良 好	良 好
	光 沢 (%)	98	95	97
	耐溶剤性 (アセトン)	>50	>50	>50
	エリクセン値 (mm)	>70	>70	>70
	鉛 筆 硬 度	H	2H	H
耐 煮 沸 性		○	○	○

【0094】《第3表の脚注》
“乾燥条件”……単位は、「℃×分間」であり、所定の温度で以て、所定の時間のあいだ、加熱乾燥せしめることを意味するが、たとえば、「110×20」は、

『110℃なる温度で以て、20分間のあいだ、加熱乾燥せしめること』を意味している。

【0095】“塗膜外観”……塗膜表面（塗面）を、目視により評価判定した。

【0096】“光沢(%)”……60度の鏡面反射率(%)であって、JIS K-5400に準拠して行った。

【0097】“耐溶剤性”……フェルトに、アセトンを含浸させ、2kgなる荷重をかけて、塗膜表面(塗面)を擦るようにして拭き取って、塗膜が剥離するまでの拭き取り回数(1往復を1回とする。)で以て表示した。

【0098】“エリクセン値”……JIS K-5400に準拠して行った。

【0099】“鉛筆硬度”……三菱鉛筆(株)製の

「三菱ユニ」で以て評価判定した。

【0100】“耐煮沸性”……塗膜を、沸騰水中に、2時間のあいだ浸漬せしめたのちの塗面状態を、目視により評価判定した。

【0101】評価判定基準

○ ……変化なし

△ ……やや侵されている

× ……著しく侵されている

【0102】

10 【表7】

第 3 表 (2)

		比較応用例1		比較応用例2	
塗料の貯蔵安定性		×		○	
乾燥条件		110 ×	150 ×	110 ×	150 ×
		20	20	20	20
塗膜諸性能	塗膜外観	良好	良好	良好	良好
	光沢 (%)	95	93	97	95
	耐溶剤性 (アセトン)	10	40	10	35
	エリクセン値 (mm)	70	50	>70	>70
	鉛筆硬度	2B	HB	3B	B
	耐煮沸性	×	△	○	○

【0103】

【発明の効果】本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂は、有機溶剤やアルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂またはポリエステル樹脂などに対して、特に高い相溶性を示すというものである。さらに、本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂は、室温であれば、長期に保存しても、増粘したり硬化することもなく、極めて高い安定性を示すというものである。

【0104】加えて、本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂は、塗料用硬化剤として使用することができ、とりわけ、塗料の硬化性にも優れるし、該樹脂を用いて得られる塗膜は、とりわけ、可撓性、硬度、耐水性ならびに耐煮沸性などに優れるというものである。

【0105】さらには、本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂は、特に、成形材料、化粧板、接着剤あるいは繊維加工剤などとしてもまた、利用し適用することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得られた、2-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-ベンゾイックアシッドの赤外線吸収スペクトル図を示すためのチャートである。

【図2】実施例1で得られた、本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂の赤外線吸収スペクトル図を示すためのチャートである。

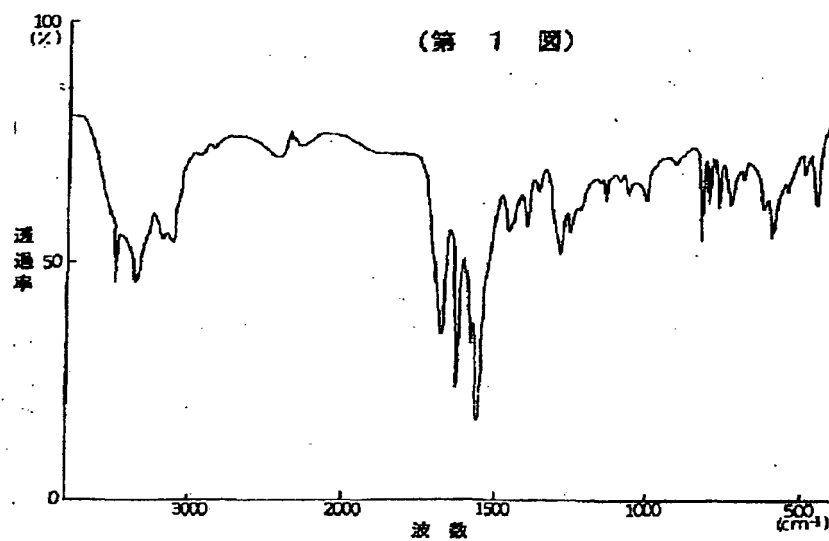
【図3】実施例2で得られた、本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂の赤外線吸収スペクトル図を示すためのチャートである。

【図4】実施例3で得られた、本発明のアルキルエーテル化アミノ樹脂の赤外線吸収スペクトル図を示すためのチャートである。

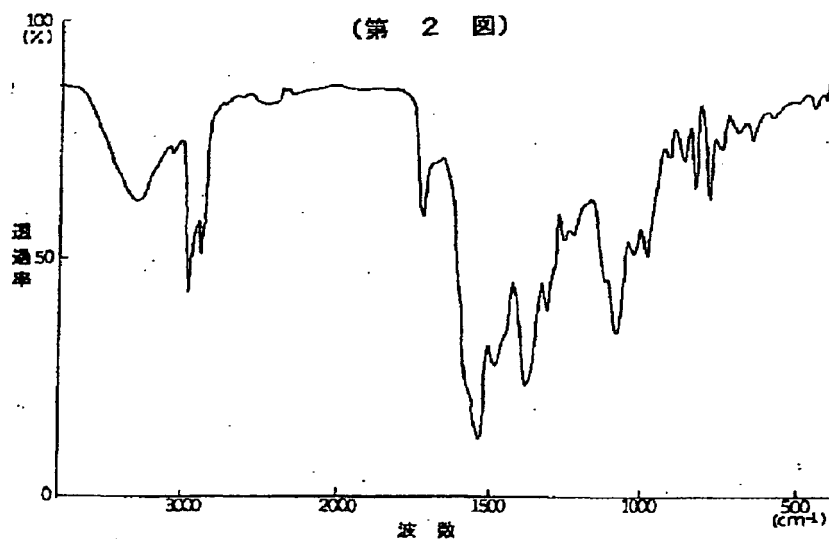
【図5】比較例1で得られた、対照用のアルキルエーテル化アミノ樹脂の赤外線吸収スペクトル図を示すためのチャートである。

【図 6】 比較例 2 で得られた、対照用のアルキルエーテル化アミノ樹脂の赤外線吸収スペクトル図を示すためのチャートである。

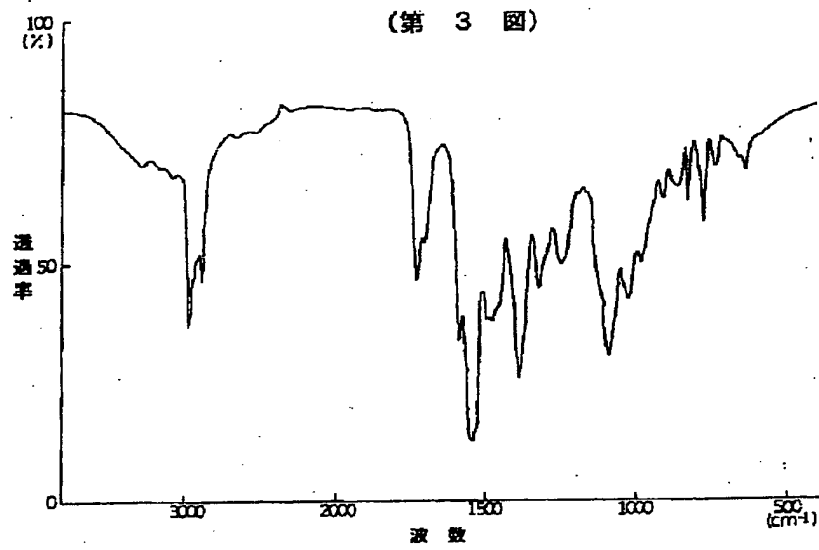
【図 1】



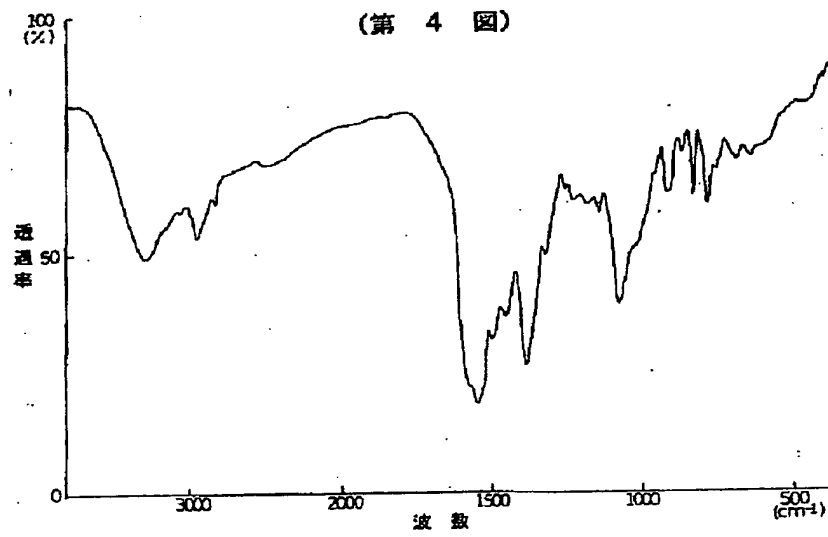
【図 2】



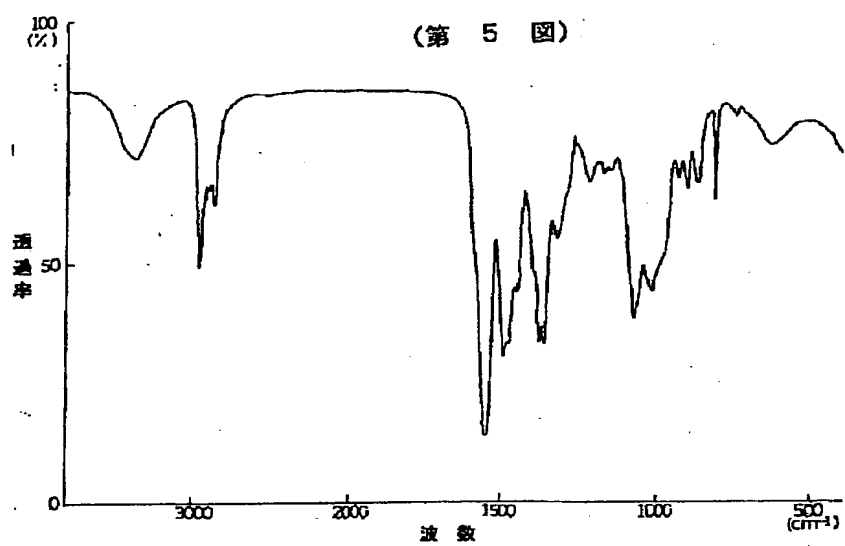
【 図 3 】



【 図 4 】



【図 5】



【図 6】

